

**RESIN COMPOSITION FOR TONER AND TONER****Publication number:** JP9265208**Publication date:** 1997-10-07**Inventor:** MATSUMOTO HIROTAKE; ANDOU HIRONARI**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD**Classification:****- international:** G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; (IPC1-7): G03G9/087; G03G9/08**- European:****Application number:** JP19960074121 19960328**Priority number(s):** JP19960074121 19960328

Report a data error here

**Abstract of JP9265208**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a toner resin compsn. and a toner having excellent low temp. fixing property and a wide fixing temp. range, with which an enough stable image can be obtd. even when a fast or small-size electrophotographic copying machine is used. **SOLUTION:** This resin compsn. for a toner and the toner have specified complex elastic modulus, relaxation elasticity and relaxation time. For example, the absolute value  $|G^*_{<0>1}|$  of the complex elastic modulus measured at 1 rad/sec angular frequency and 0.5% strain amplitude is  $10^{<7>}$  Pa at  $\geq 70$  deg.C. The absolute value  $|G^*_{<0>2}|$  measured at 100 rad/sec angular frequency and 1% strain amplitude is  $5 \times 10^{<4>}$  at  $\leq 135$  deg.C. The relaxation elasticity  $G_{<0>}$  measured under conditions of 190 deg.C and 450% initial strain in 0.02sec after the strain is added, the period from the time when strain is added to the time the relaxation elasticity reaches  $G_{<0>}/100$  is  $\geq 0.15$ sec.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 1

刊行物 21

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-265208

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087 9/08			G 0 3 G 9/08	3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-74121

(22) 出願日 平成8年(1996)3月28日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 松本 弘丈

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 安藤 裕然

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性に優れ、定着温度域が広く、高速型や小型の電子複写機を用いて複写する場合でも、十分に安定した画像が得られるトナー用樹脂組成物及びトナーを得る。

【解決手段】 この発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは特定の複素弾性率、緩和弾性率及び緩和時間を有する。例えば、上記トナーは、角周波数 $1 \text{ rad/sec}$ 、歪み振幅 $0.5\%$ で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|_1$ が $10^7 \text{ Pa}$ となる温度が $70^\circ\text{C}$ 以上で、且つ角周波数 $100 \text{ rad/sec}$ 、歪み振幅 $1\%$ で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|_2$ が $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ となる温度が $135^\circ\text{C}$ 以下で、且つ温度 $190^\circ\text{C}$ 、初期歪み $450\%$ での緩和弾性率の測定において、歪みを加えてから $0.02$ 秒後の緩和弾性率を $G^0$ としたとき、歪みを加えてから緩和弾性率が $G^0/100$ となるまでの時間が $0.15$ 秒以上である。

【添付書類】

8  161

(2)

特開平09-265208

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 角周波数1rad/sec、歪み振幅0.5%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$ Paとなる温度が70℃以上で、且つ角周波数100rad/sec、歪み振幅3%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^4$ Paとなる温度が170℃以下で、且つ温度190℃、初期歪み450%での緩和弾性率の測定において、歪みを加えてから0.02秒後の緩和弾性率を $G$ としたとき、歪みを加えてから緩和弾性率が $G/100$ となるまでの時間が0.15秒以上であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 角周波数1rad/sec、歪み振幅0.5%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$ Paとなる温度が70℃以上で、且つ角周波数100rad/sec、歪み振幅1%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $5 \times 10^4$ Paとなる温度が135℃以下で、且つ温度190℃、初期歪み450%での緩和弾性率の測定において、歪みを加えてから0.02秒後の緩和弾性率を $G$ としたとき、歪みを加えてから緩和弾性率が $G/100$ となるまでの時間が0.15秒以上であることを特徴とするトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電子写真等に使用するトナー用樹脂組成物及びトナーに関し、さらに詳しくいえば、静電荷像を現像する方法において、乾式現像方式に使用するトナー用樹脂組成物及びトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真等において、静電荷像を現像する方法として、乾式現像方式が多用されている。この乾式現像方式では、バインダーとなるトナー用樹脂にカーボンブラック等の着色剤、その他帯電制御剤等の添加剤を含有させた微粉末に、鉄粉やガラスビーズ等のキャリアーを混合した摩擦帯電性のトナー（現像剤）が用いられる。

【0003】複写物を得るには、通常、感光体上に静電潜像を形成し、この静電潜像に摩擦帯電性のトナーを電氣的に付着させて現像し、ここで得られたトナー像を用紙等のシート上に転写し、その後トナーに対して離型性を有する熱圧ローラーで定着させて永久可視像とする。

【0004】この種のトナーには、主に、耐オフセット性（定着用の熱圧ローラーにトナーが付着し、これが用紙を汚さないこと）、低温定着性（低温でトナーが用紙に強固に付着すること）、耐ブロッキング性（トナー粒子が凝集しないこと）、画像安定性（帯電量の変化がなく、画像濃度が均一であること）の優れたものが要求され、さらに、トナー製造のために、微粉碎性の良好なトナー用樹脂組成物も要求される。

## 【0005】耐オフセット性、低温定着性、耐ブロッ

キング性などの主要性能を改善したトナーとして、低分子量のビニル系樹脂成分と高分子量のビニル系樹脂成分とからなり、特に、上記各樹脂成分がスチレン系重合体や（メタ）アクリル酸エステル系重合体からなるトナー用樹脂組成物を用いたトナーが広く知られている（例えば、特開昭56-158340号公報など）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、この種の従来のトナー用樹脂組成物及びトナーは、いずれも、耐オフセット性、低温定着性及び耐ブロッキング性が良好で、しかも一定レベルの画像安定性は良好に維持しているものの、近年需要が伸びている高速型や小型の電子複写機を用いて複写する場合には、必ずしも上記性能が十分に満足のいくものではなく、特に、低温定着性をより一層改善したトナーが要望されている。

【0007】この発明は、このような従来のトナー用樹脂組成物及びトナーの有する問題を解決するもので、その目的とするところは、耐オフセット性、低温定着性、耐ブロッキング性に優れ、特に、低温定着性がより一層優れ、定着温度域が広く、高速型や小型の電子複写機を用いて複写する場合でも、十分に安定した画像が得られるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明のトナー用樹脂組成物は、角周波数1rad/sec、歪み振幅0.5%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$ Paとなる温度が70℃以上で、且つ角周波数100rad/sec、歪み振幅3%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^4$ Paとなる温度が170℃以下で、且つ温度190℃、初期歪み450%での緩和弾性率の測定において、歪みを加えてから0.02秒後の緩和弾性率を $G$ としたとき、歪みを加えてから緩和弾性率が $G/100$ となるまでの時間が0.15秒以上であることを特徴とし、それにより上記の目的を達成することができる。

【0009】また、この発明のトナーは、角周波数1rad/sec、歪み振幅0.5%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$ Paとなる温度が70℃以上で、且つ角周波数100rad/sec、歪み振幅1%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $5 \times 10^4$ Paとなる温度が135℃以下で、且つ温度190℃、初期歪み450%での緩和弾性率の測定において、歪みを加えてから0.02秒後の緩和弾性率を $G$ としたとき、歪みを加えてから緩和弾性率が $G/100$ となるまでの時間が0.15秒以上であることを特徴とし、それにより上記の目的を達成することができる。

【0010】この発明のトナー用樹脂組成物及びトナーを構成する樹脂成分としては、ビニル系樹脂、ポリエ

50

テル樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、クマロンーイ

(3)

特開平09-265208

ンデン樹脂、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合樹脂、ブチラール樹脂、テルペン樹脂、ロジン、石油樹脂等が用いられる。その中でも、ビニル系樹脂の範疇に入るスチレン系重合体や（メタ）アクリル酸エステル系重合体及びポリエステル樹脂が好ましい。

【0011】これ等の樹脂成分は非架橋タイプ、架橋タイプのいずれでもよい。また、これ等の樹脂成分は単独の樹脂を用いてもよく、或いは2種以上の樹脂を併用してもよい。2種以上の樹脂を併用する場合は、これ等の樹脂が相溶して単相構造をとっていてもよく、また非相溶で相分離構造をとっていてもよい。

【0012】なお、非相溶で相分離構造をとっている樹脂成分の物性は、その分散形状や大きさに強く影響されるので、ロールミル、ニーダー、押出機等で十分に混練した後の樹脂成分を物性測定に用いる。

【0013】この発明のトナー用樹脂組成物としては、特に、低分子量のスチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体と、高分子量のスチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体とを分子レベルで相溶させたブレンド樹脂、このブレンド樹脂に50～80℃で融解する低温定着性を改善するための助剤（高級アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステルなど）又は/及び定着強度を改善するための助剤（室温においてゴム状のスチレン系ゴム、アクリル系ゴム、オレフィン系ゴムなど）を配合したもの、低分子量のスチレン系重合体と高分子量のポリエステルとのブレンド樹脂、このブレンド樹脂に上記低温定着性を改善するための助剤又は/及び定着強度を改善するための助剤を配合したもの等が好適に用いられる。

【0014】この発明のトナー用樹脂組成物は、その動的粘弾性試験において、角周波数1rad/sec、歪み振幅0.5%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|_1$ が $10^7$ Paとなる温度が70℃以上で、且つ角周波数100rad/sec、歪み振幅3%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|_2$ が $10^4$ Paとなる温度が170℃以下で、且つ温度190℃、初期歪み450%での緩和弾性率の測定において、歪みを加えてから0.02秒後の緩和弾性率を $G^0$ としたとき、歪みを加えてから緩和弾性率が $G^0/100$ となるまでの時間が0.15秒以上でなければならない。

【0015】ここで、上記トナー用樹脂組成物の複素弾性率及び緩和弾性率は、動的粘弾性試験装置（粘弾性スペクトロメーター）、例えば、レオメトリック社製RMS-800により測定される。なお、緩和弾性率の測定において、歪みを加えてから0.02秒後とは、実質的には歪みを加えた瞬間を意味する。

【0016】上記複素弾性率の絶対値 $|G^*|_1$ が $10^7$ Paとなる温度が70℃未満であると、得られるトナーの耐ブロッキング性が不十分となる。特に、複素弾性率の絶対値 $|G^*|_1$ が $10^7$ Paとなる温度は75℃

以上が好ましい。また、上記複素弾性率の絶対値 $|G^*|_2$ が $10^4$ Paとなる温度が170℃を越えると、得られるトナーの低温定着性が不十分となる。特に、複素弾性率の絶対値 $|G^*|_2$ が $10^4$ Paとなる温度は140℃以下が好ましい。また、歪みを加えてから緩和弾性率が $G^0/100$ となるまでの時間が0.15秒未満では、トナーの耐オフセット性が不十分で、十分に広い定着温度域を得ることができない。特に、緩和弾性率が $G^0/100$ となるまでの時間は0.2～2秒の範囲が好ましい。

【0017】この発明のトナー用樹脂組成物は、上述のような特定の複素弾性率、緩和弾性率及び緩和時間を有する。

【0018】このようなトナー用樹脂組成物を用いて、この発明のトナーを得るには、例えば、上記のようなトナー用樹脂組成物に、着色剤、その他帯電制御剤等の従来慣用のトナー用添加剤を配合し、これをロールミル、ニーダー、押出機などを用いて混練した後、冷却して微粉砕する方法が採用される。

20 【0019】上記着色剤としては、カーボンブラック、クロームイエロー、アニリンブルー等のこの種のトナーに慣用されている顔料或いは染料が使用される。また、帯電制御剤としては、ニグロシン、スピロンブラック（保土ケ谷化学社製）等の染料、その他フタロシアニン系の顔料からなる帯電制御剤が使用される。また、複写機の定着ローラーに対して剥離作用のあるポリプロピレンワックス、低分子ポリエチレン、その他脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属石鹸、パラフィン等が配合されてもよい。

30 【0020】また、トナー粒子の流動性を上げるために、疎水性シリカ等を後添加してもよい。また、磁性トナーとするために、マグネタイト、フェライト、ヘマタイト等の鉄、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガンなどの強磁性を示す合金又は化合物からなる磁性粉が配合されてもよい。

40 【0021】この発明のトナーは、その動的粘弾性試験において、角周波数1rad/sec、歪み振幅0.5%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|_1$ が $10^7$ Paとなる温度が70℃以上で、且つ角周波数100rad/sec、歪み振幅1%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|_2$ が $5 \times 10^4$ Paとなる温度が135℃以下で、且つ温度190℃、初期歪み450%での緩和弾性率の測定において、歪みを加えてから0.02秒後の緩和弾性率を $G^0$ としたとき、歪みを加えてから緩和弾性率が $G^0/100$ となるまでの時間が0.15秒以上でなければならない。

50 【0022】ここで、上記トナーの複素弾性率及び緩和弾性率は、動的粘弾性試験装置（粘弾性スペクトロメーター）、例えば、レオメトリック社製RMS-800により測定される。なお、緩和弾性率の測定において、歪



(4)

特開平09-265208

みを加えてから0.02秒後とは、実質的には歪みを加えた瞬間を意味する。

【0023】上記複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$  Paとなる温度が70℃未満であると、得られるトナーの耐ブロッキング性が不充分となる。特に、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$  Paとなる温度は75℃以上が好ましい。また、上記複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $5 \times 10^4$  Paとなる温度が135℃を越えると、得られるトナーの低温定着性が不充分となる。特に、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $5 \times 10^4$  Paとなる温度は125℃以下が好ましい。また、歪みを加えてから緩和弾性率が $G'/100$ となるまでの時間が0.15秒未満では、トナーの耐オフセット性が不充分で、十分に広い定着温度域を得ることができない。特に、緩和弾性率が $G'/100$ となるまでの時間は0.2～2秒の範囲が好ましい。

【0024】この発明のトナーは、上述のような特定の複素弾性率、緩和弾性率及び緩和時間を有する。

【0025】(作用)トナーのブロッキングは、熱によりトナー粒子を構成する分子の運動性が大きくなり、互いに接触しているトナー粒子の構成分子との絡み合いが生じるために発生し、トナーの耐ブロッキング性は、トナー用樹脂組成物又はトナーを構成する分子の運動性、即ち硬さと関係があり、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ で評価できることがわかった。

【0026】そこで、角周波数1 rad/sec、歪み振幅0.5%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$  Paとなる温度が70℃以上のトナー樹脂組成物を用いると、トナーの耐ブロッキングが改善されることを見出した。また、角周波数1 rad/sec、歪み振幅0.5%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$  Paとなる温度が70℃以上のトナーを用いても、トナーの耐ブロッキングが改善されることを見出した。

【0027】また、トナーの定着は、熱圧ローラーでトナー粒子が熔融変形して紙との接触面積を増大させることにより行われ、トナーの低温定着性は、トナー用樹脂組成物又はトナーの変形しやすさと関係があり、これも複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ で評価できることがわかった。

【0028】そこで、角周波数100 rad/sec、歪み振幅3%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^4$  Paとなる温度が170℃以下のトナー樹脂組成物を用いると、トナーの低温定着性が改善されることを見出した。また、角周波数100 rad/sec、歪み振幅1%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $5 \times 10^4$  Paとなる温度が135℃以下のトナーを用いると、トナーの低温定着性が改善されることを見出した。

【0029】一方、トナーのオフセットは、熔融したト

ナーの凝集力がトナーと熱圧ローラーの接着力よりも小さい場合に発生し、トナーの耐オフセット性は、トナー樹脂組成物又はトナーの凝集力の大きさと大変形下でのトナー樹脂組成物又はトナーの緩和時間の長さに関係があることがわかった。

【0030】そこで、温度190℃、初期歪み450%での緩和弾性率の測定において、歪みを加えてから0.02秒後の緩和弾性率を $G'$ としたとき、歪みを加えてから緩和弾性率が $G'/100$ となるまでの時間が0.15秒以上であるトナー樹脂組成物を用いると、トナーの耐オフセット性が改善されることを見出した。また、温度190℃、初期歪み450%での緩和弾性率の測定において、歪みを加えてから0.02秒後の緩和弾性率を $G'$ としたとき、歪みを加えてから緩和弾性率が $G'/100$ となるまでの時間が0.15秒以上であるトナーを用いても、トナーの耐オフセット性が改善されることを見出した。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施例及び比較例を示す。

実施例1.

トナー用樹脂組成物の製造

3リットルの円筒型反応器にスパイラル攪拌器、還流冷却器、窒素導入管、温度測定用熱電対を取付け、これにトルエン100重量部、重量平均分子量1万のスチレン-メチルメタクリレート共重合体(成分比:前者75重量%/後者25重量%)100重量部、重量平均分子量81万のスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体(成分比:前者90重量%/後者10重量%)15重量部、重量平均分子量800で融点80℃のポリエチレンワックス10重量部を加え、窒素パージしながらトルエンの沸点まで加熱し、トルエンが沸騰した状態を4時間維持した。なお、上記共重合体の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法で測定した値である。

【0032】その後、還流冷却器を外して減圧装置を取付け、140～170℃に加熱してトルエンを留去し、上記二種の共重合体とワックスとからなるトナー用樹脂組成物を得た。このトナー用樹脂組成物は、スチレン-メチルメタクリレート共重合体とスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体とが相溶したマトリックスの中に、ワックスがドメインを形成した相分離構造をとっていた。

【0033】このトナー用樹脂組成物において、角周波数1 rad/sec、歪み振幅0.5%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$  Paとなる温度は76℃であった。また、角周波数100 rad/sec、歪み振幅3%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^4$  Paとなる温度は126℃であった。さらに、温度190℃、初期歪み450%での緩和弾性率の測定

(5)

特開平09-265208

において、歪みを加えてから0.02秒後の緩和弾性率を $G$ としたとき、歪みを加えてから緩和弾性率が $G/100$ となるまでの時間は0.25秒であった。

#### 【0034】トナーの製造

上記トナー用樹脂組成物100重量部と、カーボンブラック(MA-100:三菱化成社製)6重量部と、スピロンブラックTRH(保土ヶ谷化学社製)1重量部と、ポリプロピレンワックス(ビスコール660P:三洋化成社製)3重量部とを、ロールミルで熔融混練し、冷却後粗粉砕し、さらにジェットミルで微粉砕し分級して、平均粒度約 $1.1\mu\text{m}$ のトナー粉末を得た。このトナー粉末に、疎水性シリカ粉末(R-972:日本アエロジル社製)0.3重量部を後添加(外添)してトナーを得た。

【0035】このトナーにおいて、角周波数 $1\text{rad/sec}$ 、歪み振幅0.5%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7\text{Pa}$ となる温度は $75^\circ\text{C}$ 以上であった。また、角周波数 $100\text{rad/sec}$ 、歪み振幅1%で測定した複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $5\times 10^4\text{Pa}$ となる温度は $117^\circ\text{C}$ であった。さらに、温度 $190^\circ\text{C}$ 、初期歪み450%での緩和弾性率の測定において、歪みを加えてから0.02秒後の緩和弾性率が $G^0/100$ となるまでの時間は0.22秒であった。

#### 【0036】トナーの性能評価

上記トナーについて、次の方法でトナーの低温定着性及びトナーの保存安定性を評価した。その結果、定着温度範囲は $119^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ (以上)で、低温定着性に優れ、定着温度域が広いものであった。また、トナーの保存安定性は良好(トナーの通過率99%)であった。

【0037】トナーの低温定着性トナー4重量部と平均粒径約 $50\sim 80\mu\text{m}$ の鉄粉キャリアー96重量部とを均一に混合して現像剤を作り、この現像剤を用いて電子写真複写機による定着試験を行い、定着温度範囲を求めた。

【0038】定着試験は、電子写真複写機の定着用の熱圧ローラーの設定温度を段階的に変えて複写を行い、オフセット(2重画像)の発生がなく、この複写画像をタイプライター用砂消しゴムで摩擦したとき、複写画像の濃度の低下が10%未満である場合を定着性が良好と判定し、定着温度範囲とした。なお、使用した電子写真複写機は、富士ゼロックス社製のVivace310を、定着用の熱圧ローラーの温度が約 $100\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で変えられるように改造したものである。

【0039】トナーの保存安定性トナー10gを100mlのサンプル瓶に採り、 $50^\circ\text{C}$ の恒温槽中に8時間放置した後、このトナーを目開き $250\mu\text{m}$ の篩にかけ、トナーの篩通過率が95%以上の場合を、トナーの保存安定性が良好とした。

【0040】また、複素弾性率及び緩和弾性率は、下記

条件で測定した。

・複素弾性率 $|G^*|$ 及び $|G^0|$ の測定

装置 : レオメトリックス社製RMS-800

治具 : 直径25mm、円盤-円盤治具

昇温速度温度 :  $2^\circ\text{C}/\text{分}$

角周波数 :  $1\text{rad/sec}$

歪み振幅 : 0.5%

・複素弾性率 $|G^*|$ 及び $|G^0|$ の測定

装置 : レオメトリックス社製RMS-800

10 治具 : 直径25mm、円盤-円盤治具

昇温速度温度 :  $3^\circ\text{C}/\text{分}$

角周波数 :  $100\text{rad/sec}$

歪み振幅 : 3%及び1%

・緩和弾性率 $G$ 及び $G^0$ の測定

装置 : レオメトリックス社製RMS-800

治具 : 直径25mm、円錐-円盤治具

温度 :  $190^\circ\text{C}$

初期歪み : 450%

#### 【0041】実施例2

20 3リットルの円筒型反応器にスパイラル攪拌器、還流冷却器、窒素導入管、温度測定用熱電対を取付け、これにトルエン100重量部、重量平均分子量1万のスチレン-メチルメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体(成分比:75重量%/10重量%/15重量%)100重量部、重量平均分子量81万のスチレン- $n$ -ブチルアクリレート共重合体(成分比:90重量%/10重量%)10重量部、重量平均分子量800で融点 $80^\circ\text{C}$ のポリエチレンワックス10重量部、スチレンブロックコポリマー(S-EB-Sゴム)(クレイトン G1726:シェル社製)2重量部を加え、窒素パージしながらトルエンの沸点まで加熱し、トルエンが沸騰した状態を維持した。

【0042】その後、還流冷却器を外して減圧装置を取付け、 $140\sim 170^\circ\text{C}$ に加熱してトルエンを留去し、上記二種の共重合体とワックスとS-EB-Sゴムとからなるトナー用樹脂組成物を得た。このトナー用樹脂組成物は、スチレン-メチルメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体とスチレン- $n$ -ブチルアクリレート共重合体とが相溶したマトリックスの中に、ワックスとS-EB-Sとがドメインを形成した相分離構造をとっていた。

【0043】このトナー用樹脂組成物において、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7\text{Pa}$ となる温度は $77^\circ\text{C}$ であった。また、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^4\text{Pa}$ となる温度は $122^\circ\text{C}$ であった。さらに、緩和弾性率が $G/100$ となるまでの時間は0.21秒であった。

【0044】このトナー用樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様に行ってトナーを得た。このトナーにおいて、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7\text{Pa}$

50

(6)

特開平09-265268

となる温度は75℃以上であった。また、複素弾性率の絶対値 $|G^{*0}_2|$ が $5 \times 10^4$  Paとなる温度は115℃であった。さらに、緩和弾性率が $G^0/100$ となるまでの時間は0.20秒であった。

【0045】また、定着温度範囲は115℃～195℃で、低温定着性に優れ、定着温度域が広いものであった。また、トナーの保存安定性は良好（トナーの篩い通過率98%）であった。

#### 【0046】実施例3

3リットルの円筒型反応器にスパイラル攪拌器、還流冷却器、窒素導入管、温度測定用熱電対を取付け、これにトルエン100重量部、重量平均分子量1万のポリスチレン100重量部、重量平均分子量75万のポリスチレン15重量部、ベヘニルアルコール10重量部、スチレンブロックコポリマー（S-E-B-Sゴム）（クレイトン G1726：シェル社製）2重量部を加え、窒素パージしながらトルエンの沸点まで加熱し、トルエンが沸騰した状態を4時間維持した。

【0047】その後、還流冷却器を外して減圧装置を取付け、140～170℃に加熱してトルエンを留去し、上記二種の重合体とベヘニルとS-E-B-Sゴムとからなるトナー用樹脂組成物を得た。このトナー用樹脂組成物は、低分子量のポリスチレンと高分子量のポリスチレンとが相溶したマトリックスの中に、ベヘニルアルコールとS-E-B-Sとがドメインを形成した相分離構造をとっていた。

【0048】このトナー用樹脂組成物において、複素弾性率の絶対値 $|G^*_1|$ が $10^7$  Paとなる温度は73℃であった。また、複素弾性率の絶対値 $|G^*_2|$ が $10^4$  Paとなる温度は125℃であった。さらに、緩和弾性率が $G/100$ となるまでの時間は0.24秒であった。

【0049】このトナー用樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様に行ってトナーを得た。このトナーにおいて、複素弾性率の絶対値 $|G^{*0}_1|$ が $10^7$  Paとなる温度は74℃であった。また、複素弾性率の絶対値 $|G^{*0}_2|$ が $5 \times 10^4$  Paとなる温度は117℃であった。さらに、緩和弾性率が $G^0/100$ となるまでの時間は0.21秒であった。

【0050】また、定着温度範囲は120℃～200℃（以上）で、低温定着性に優れ、定着温度域が広いものであった。また、トナーの保存安定性は良好（トナーの篩い通過率97%）であった。

#### 【0051】比較例1

3リットルの円筒型反応器にスパイラル攪拌器、還流冷却器、窒素導入管、温度測定用熱電対を取付け、これにトルエン100重量部、重量平均分子量1万のスチレン-メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体（成分比：75重量%/10重量%/15重量%）100重量部、重量平均分子量81万のスチレン-n-

ブチルアクリレート共重合体（成分比：90重量%/10重量%重量%）15重量部、重量平均分子量800で融点80℃のポリエチレンワックス10重量部を加え、窒素パージしながらトルエンの沸点まで加熱し、トルエンが沸騰した状態を4時間維持した。

【0052】その後、還流冷却器を外して減圧装置を取付け、140～170℃に加熱してトルエンを留去し、上記二種の重合体とワックスからなるトナー用樹脂組成物を得た。このトナー用樹脂組成物は、スチレン-メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体とスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体とが相溶したマトリックスの中に、ワックスがドメインを形成した相分離構造をとっていた。

【0053】このトナー用樹脂組成物において、複素弾性率の絶対値 $|G^*_1|$ が $10^7$  Paとなる温度は67℃であった。また、複素弾性率の絶対値 $|G^*_2|$ が $10^4$  Paとなる温度は120℃であった。さらに、緩和弾性率が $G/100$ となるまでの時間は0.25秒であった。

【0054】このトナー用樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様に行ってトナーを得た。このトナーにおいて、複素弾性率の絶対値 $|G^{*0}_1|$ が $10^7$  Paとなる温度は65℃であった。また、複素弾性率の絶対値 $|G^{*0}_2|$ が $5 \times 10^4$  Paとなる温度は113℃であった。さらに、緩和弾性率が $G^0/100$ となるまでの時間は0.22秒であった。

【0055】また、定着温度範囲は113℃～200℃で、低温定着性に優れ、定着温度域が広いものであった。しかし、トナーの保存安定性はトナーの篩い通過率87%で悪かった。

#### 【0056】比較例2

3リットルの円筒型反応器にスパイラル攪拌器、還流冷却器、窒素導入管、温度測定用熱電対を取付け、これにトルエン100重量部、重量平均分子量1万のスチレン-メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体（成分比：75重量%/20重量%/5重量%）100重量部、重量平均分子量47万のスチレン-メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体（成分比：85重量%/10重量%/5重量%）15重量部を加え、窒素パージしながらトルエンの沸点まで加熱し、トルエンが沸騰した状態を4時間維持した。

【0057】その後、還流冷却器を外して減圧装置を取付け、140～170℃に加熱してトルエンを留去し、上記二種の共重合体からなるトナー用樹脂組成物を得た。このトナー用樹脂組成物は、低分子量のスチレン-メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体と高分子量のスチレン-メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体とが相溶して単相構造をとっていた。

【0058】このトナー用樹脂組成物において、複素弾

(7)

特開平09-265208

性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$  Paとなる温度は76℃であった。また、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^4$  Paとなる温度は135℃であった。さらに、緩和弾性率が $G/100$ となるまでの時間は0.11秒であった。

【0059】このトナー用樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様に行ってトナーを得た。このトナーにおいて、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$  Paとなる温度は76℃であった。また、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $5 \times 10^4$  Paとなる温度は120℃であった。さらに、緩和弾性率が $G^0/100$ となるまでの時間は0.10秒であった。

【0060】また、定着温度範囲は125℃～150℃で、低温定着性に優れているものの、定着温度域は狭いものであった。なお、トナーの保存安定性は良好（トナーの篩い通過率99%）であった。

#### 【0061】比較例3

3リットルの円筒型反応器にスパイラル攪拌器、還流冷却器、窒素導入管、温度測定用熱電対を取付け、これにトルエン100重量部、重量平均分子量1万のスチレン-メチルメタクリレート-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体（成分比：75重量%/10重量%/15重量%）100重量部、重量平均分子量81万のスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体（成分比：90重量%/10重量%）35重量部、融点80℃のポリエチレンワックス5重量部、スチレンブロックコポリマー（S-E-B-Sゴム）（クレイトン G1726：シェル社製）2重量部を加え、窒素バージしながらトルエンの沸点まで加熱し、トルエンが沸騰した状態を4時間維持した。

【0062】その後、還流冷却器を外して減圧装置を取付け、140～170℃に加熱してトルエンを留去し、上記二種の共重合体とワックスとS-E-B-Sゴムとからなるトナー用樹脂組成物を得た。このトナー用樹脂組成物は、スチレン-メチルメタクリレート-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体とスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体とが相溶したマトリックスの中に、ワックスとS-E-B-Sゴムとがドメインを形成した相分離構造をとっていた。

10 【0063】このトナー用樹脂組成物において、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$  Paとなる温度は81℃であった。また、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^4$  Paとなる温度は172℃であった。さらに、緩和弾性率が $G/100$ となるまでの時間は0.53秒であった。

【0064】このトナー用樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様に行ってトナーを得た。このトナーにおいて、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $10^7$  Paとなる温度は77℃であった。また、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ が $5 \times 10^4$  Paとなる温度は136℃であった。さらに、緩和弾性率が $G^0/100$ となるまでの時間は0.51秒であった。

【0065】また、定着温度範囲は155℃～200℃（以上）で、低温定着性が悪かった。なお、トナーの保存安定性は良好（トナーの篩い通過率99%）であった。

【0066】以上、各実施例及び各比較例の結果をまとめて表1に示す。

【0067】

30 【表1】



(8) 1

特開平09-265208

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
<u>トナー用樹脂組成物の物性</u>						
・ $ G^* $ が $10^7$ Paとなる温度 (°C)	78	77	79	87	76	81
・ $ G^* $ が $10^4$ Paとなる温度 (°C)	126	122	125	120	135	172
・緩和弾性率が $G^*/100$ となるまでの時間 (秒)	0.25	0.21	0.24	0.25	0.11	0.53
<u>トナーの物性</u>						
・ $ G^* $ が $10^7$ Paとなる温度 (°C)	75	75	74	85	78	77
・ $ G^* $ が $5 \times 10^4$ Paとなる温度 (°C)	117	115	117	113	120	136
・緩和弾性率が $G^*/100$ となるまでの時間 (秒)	0.22	0.20	0.21	0.22	0.10	0.51
<u>トナーの実用性能</u>						
・定格温度範囲 (°C)	119 ~ 200	115 ~ 195	120 ~ 200	113 ~ 200	125 ~ 150	155 ~ 200
・保存安定性(50 °C×8 hr)	良好	良好	良好	良好	良好	良好
・250 $\mu$ m 目開きの線透過率 (%)	99	98	97	87	88	99

【0068】

【発明の効果】この発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、上述のように構成され、特定の複素弾性率、緩和弾性率及び緩和時間を有するもので、それにより、耐オフセット性、低温定着性、耐ブロッキング性に優れ、特に、低温定着性がより一層優れ、定着温度域が広く、高速型や小型の電子複写機を用いて複写する場合でも、充

分に安定した画像が得られるという顕著な効果を奏する。

【0069】したがって、この発明のトナー用樹脂組成物及びトナーによれば、複写の高速化、小型化、省エネルギーなど、近年高まっている要求に充分に対応することができる。

30

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-265208

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 08-074121

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.1996

(72)Inventor : MATSUMOTO HIROTAKE  
ANDOU HIRONARI

---

**(54) RESIN COMPOSITION FOR TONER AND TONER****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a toner resin compsn. and a toner having excellent low temp. fixing property and a wide fixing temp. range, with which an enough stable image can be obtd. even when a fast or small-size electrophotographic copying machine is used.

**SOLUTION:** This resin compsn. for a toner and the toner have specified complex elastic modulus, relaxation elasticity and relaxation time. For example, the absolute value  $|G^*01|$  of the complex elastic modulus measured at 1 rad/sec angular frequency and 0.5% strain amplitude is 107 Pa at  $\geq 70^\circ\text{C}$ . The absolute value  $|G^*02|$  measured at 100 rad/sec angular frequency and 1% strain amplitude is  $5 \times 10^4$  at  $\leq 135^\circ\text{C}$ . The relaxation elasticity  $G0$  measured under conditions of  $190^\circ\text{C}$  and 450% initial strain in 0.02sec after the strain is added, the period from the time when strain is added to the time the relaxation elasticity reaches  $G0/100$  is  $\geq 0.15\text{sec}$ .

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 24.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The temperature from which absolute value  $|G*1|$  of the complex modulus measured at angular-frequency 1 rad/sec and 0.5% of distortion amplitude is set to 107 Pa above 70 degrees C The temperature from which absolute value  $|G*2|$  of the complex modulus measured at angular-frequency 100 rad/sec and 3% of distortion amplitude is set to 104 Pa and below 170 degrees C And the resin constituent for toners characterized by time amount after adding distortion until a relaxation modulus becomes  $G/100$  being 0.15 seconds or more when the relaxation modulus 0.02 seconds after adding distortion is set to  $G$  in measurement of the temperature of 190 degrees C, and a 450% [ of initial distortion ] relaxation modulus.

[Claim 2] The temperature from which absolute value  $|G*01|$  of the complex modulus measured at angular-frequency 1 rad/sec and 0.5% of distortion amplitude is set to 107 Pa above 70 degrees C The temperature from which absolute value  $|G*02|$  of the complex modulus measured at angular-frequency 100 rad/sec and 1% of distortion amplitude is set to  $5 \times 10^4$  Pa and below 135 degrees C And it is the relaxation modulus 0.02 seconds after adding distortion in measurement of the temperature of 190 degrees C, and a 450% [ of initial distortion ] relaxation modulus  $G_0$  Toner characterized by time amount after adding distortion until a relaxation modulus is set to  $G_0 / 100$  being 0.15 seconds or more when it carries out.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resin constituent for toners and toner which are used for a dry-developing method in the approach of developing an electrostatic-charge image, if it says in more detail about the resin constituent for toners and toner which are used for electrophotography etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In electrophotography etc., the dry-developing method is used abundantly as an approach of developing an electrostatic-charge image. By this dry-developing method, the toner (developer) of the frictional electrification nature which mixed carriers, such as iron powder and a glass bead, is used for the impalpable powder which made the resin for toners used as a binder contain additives, such as coloring agents, such as carbon black, and other electrification control agents.

[0003] In order to obtain a duplication, form an electrostatic latent image on a photo conductor, the toner of frictional electrification nature is made to usually adhere to this electrostatic latent image electrically, negatives are developed, and you imprint the toner image obtained here on sheets, such as a form, you make it established with the heat-and-pressure roller which has a mold-release characteristic to a toner after that, and it considers as a permanent visible image. [0004] In this kind of toner, it is mainly offset-proof nature (a toner adheres to the heat-and-pressure roller for fixing). What this does not soil a form for, low-temperature fixable (a toner should adhere to a form firmly at low temperature). What was excellent in blocking resistance (a toner particle should not condense) and image stability (there is no change of the amount of electrifications and image concentration be uniform) is required, and the good resin constituent for toners of pulverizing nature is also further required for toner manufacture.

[0005] The toner using the resin constituent for toners with which it consists of a vinyl system resinous principle of low molecular weight and a vinyl system resinous principle of the amount of giant molecules, and each above-mentioned resinous principle consists of a styrene system polymer or an acrylic ester (meta) system polymer especially as a toner which has improved major performances, such as offset-proof nature, low-temperature fixable one, and blocking resistance, is known widely (for example, JP.56-158340.A etc.).

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, this kind of the conventional resin constituent for toners and a conventional toner All have offset-proof nature, low-temperature fixable one, and good blocking resistance. And although the image stability of fixed level is maintained good, when copying using the high-speed mold and the small electronic copying machine with which need is extended in recent years, the above-mentioned engine performance is not enough necessarily satisfactory, and the toner which has improved low-temperature fixable ones further especially is demanded.

[0007] It excels in offset-proof nature, low-temperature fixable one, and blocking resistance, and low-temperature fixable one is further excellent especially, and a fixing temperature region is large, and the place which this invention solves the problem which such a conventional resin

constituent for toners and a toner have, and is made into that purpose is to offer the resin constituent for toners and the toner with which the fully stabilized image is obtained, even when copying using a high-speed mold or a small electronic copying machine. [0008]

[Means for Solving the Problem] The temperature from which absolute value  $|G^* 1|$  of the complex modulus which measured the resin constituent for toners of this invention at angular-frequency 1 rad/sec and 0.5% of distortion amplitude is set to 107 Pa is 70 degrees C or more. The temperature from which absolute value  $|G^* 2|$  of the complex modulus measured at angular-frequency 100 rad/sec and 3% of distortion amplitude is set to 104 Pa and below 170 degrees C And it sets to measurement of the temperature of 190 degrees C, and a 450% [ of initial distortion ] relaxation modulus. When the relaxation modulus 0.02 seconds after adding distortion is set to G, it can be characterized by time amount after adding distortion until a relaxation modulus becomes  $G/100$  being 0.15 seconds or more, and, thereby, the above-mentioned purpose can be attained.

[0009] Moreover, the temperature from which absolute value  $|G^* 01|$  of the complex modulus which measured the toner of this invention at angular-frequency 1 rad/sec and 0.5% of distortion amplitude is set to 107 Pa is 70 degrees C or more. The temperature from which absolute value  $|G^* 02|$  of the complex modulus measured at angular-frequency 100 rad/sec and 1% of distortion amplitude is set to  $5 \times 104$  Pa and below 135 degrees C And it sets to measurement of the temperature of 190 degrees C, and a 450% [ of initial distortion ] relaxation modulus. It is the relaxation modulus 0.02 seconds after adding distortion G0 When it carries out, it can be characterized by time amount after adding distortion until a relaxation modulus is set to G0 / 100 being 0.15 seconds or more, and, thereby, the above-mentioned purpose can be attained. [0010] As a resinous principle which constitutes the resin constituent for toners and toner of this invention, vinyl system resin, polyester resin, an epoxy resin, xylene resin, coumarone-indene resin, styrene-butadiene-styrene block copolymerization resin, butyral resin, terpene resin, rosin, petroleum resin, etc. are used. Also in it, the styrene system polymer, the acrylic ester (meta) system polymer, and polyester resin containing under the category of vinyl system resin are desirable.

[0011] Any the type non-constructing a bridge and bridge formation type are sufficient as resinous principles, such as this. Moreover, resinous principles, such as this, may use independent resin, or may use together two or more sorts of resin. When using together two or more sorts of resin, resin, such as this, could dissolve, single phase structure may be taken, and it is immiscible and phase separation structure may be taken.

[0012] In addition, it is immiscible, and since the physical properties of the resinous principle which has taken phase separation structure are strongly influenced in the distributed configuration and magnitude, they use the resinous principle after fully kneading with a roll mill, a kneader, an extruder, etc. for physical-properties measurement.

[0013] Especially as a resin constituent for toners of this invention, the styrene-(meta) acrylic ester copolymer of low molecular weight, The blend resin in which the styrene-(meta) acrylic ester copolymer of the amount of giant molecules was dissolved with the molecular level, the assistant (higher alcohol  $\rightarrow$ ) for improving the low-temperature fixable one dissolved at 50-80 degrees C to this blend resin the assistant (a room temperature  $\rightarrow$  setting  $\rightarrow$  rubber-like styrene system rubber  $\rightarrow$ ) for improving fixing reinforcement, such as a higher fatty acid and higher-fatty-acid ester What blended acrylic rubber, olefin system rubber, etc., the blend resin of the styrene system polymer of low molecular weight, and the polyester of the amount of giant molecules, What blended the assistant for improving the assistant or/and fixing reinforcement for improving the above-mentioned low-temperature fixable one with this blend resin is used suitably.

[0014] The temperature from which absolute value  $|G^* 1|$  of the complex modulus which measured the resin constituent for toners of this invention at angular-frequency 1 rad/sec and 0.5% of distortion amplitude in that dynamic viscoelasticity trial is set to 107 Pa is 70 degrees C or more. The temperature from which absolute value  $|G^* 2|$  of the complex modulus measured at angular-frequency 100 rad/sec and 3% of distortion amplitude is set to 104 Pa and below 170



degrees C And in measurement of the temperature of 190 degrees C, and a 450% [ of initial distortion ] relaxation modulus, when the relaxation modulus 0.02 seconds after adding distortion is set to G, time amount after adding distortion until a relaxation modulus becomes G/100 must be 0.15 seconds or more.

[0015] here -- the complex modulus and relaxation modulus of the above-mentioned resin constituent for toners -- a dynamic viscoelasticity testing device (viscoelasticity spectrometer), for example, LEO metric company make, -- it is measured by RMS-800. In addition, in measurement of a relaxation modulus, the 0.02-second back of since distortion is added means the moment of adding distortion substantially.

[0016] Absolute value [G\* 1 | of the above-mentioned complex modulus becomes inadequate [ the blocking resistance of the toner obtained as the temperature used as 107 Pa is less than 70 degrees C ]. Especially the temperature from which absolute value [G\* 1 | of a complex modulus is set to 107 Pa has desirable 75 degrees C or more. Moreover, if the temperature from which absolute value [G\* 2 | of the above-mentioned complex modulus is set to 104 Pa exceeds 170 degrees C, the low-temperature fixable one of the toner obtained will become inadequate.

Especially the temperature from which absolute value [G\*2 | of a complex modulus is set to 104 Pa has desirable 140 degrees C or less. Moreover, time amount after adding distortion until a relaxation modulus becomes G/100 has the inadequate offset-proof nature of a toner in less than 0.15 seconds, and cannot obtain a fixing temperature region large enough in them.

Especially time amount until a relaxation modulus becomes G/100 has the desirable range for 0.2 - 2 seconds.

[0017] The resin constituent for toners of this invention has the above specific complex moduli, a relaxation modulus, and the relaxation time.

[0018] After blending additives for toners of the conventional common use, such as a coloring agent and other electrification control agents, with the above resin constituents for toners and kneading this using a roll mill, a kneader, an extruder, etc. in order to obtain the toner of this invention using such a resin constituent for toners for example, the method of cooling and pulverizing is adopted.

[0019] As the above-mentioned coloring agent, the pigment or color commonly used by these kinds, such as carbon black, chromium yellow, and aniline blue, of toner is used. Moreover, as an electrification control agent, the electrification control agent which consists of colors, such as Nigrosine and SUPIRON black (the Hodogaya chemistry company make), and other pigments of a phthalocyanine system is used. Moreover, the polypropylene wax which has an exfoliation operation to the fixing roller of a copying machine, low-molecular polyethylene, other aliphatic series amides, a bis-aliphatic series amide, metallic soap, paraffin, etc. may be blended. [0020] Moreover, in order to raise the fluidity of a toner particle, adding after mixing of the hydrophobic silica etc. may be carried out. Moreover, in order to consider as a magnetic toner, the magnetic powder which consists of the alloy or compound in which the ferromagnetism of iron, such as magnetite, a ferrite, and hematite, zinc, cobalt, nickel, manganese, etc. is shown may be blended.

[0021] The temperature from which absolute value [G\*01 | of the complex modulus which measured the toner of this invention at angular-frequency 1 rad/sec and 0.5% of distortion amplitude in that dynamic viscoelasticity trial is set to 107 Pa is 70 degrees C or more. The temperature from which absolute value [G\*02 | of the complex modulus measured at angular-frequency 100 rad/sec and 1% of distortion amplitude is set to 5x104 Pa and below 135 degrees C And it is the relaxation modulus 0.02 seconds after adding distortion in measurement of the temperature of 190 degrees C, and a 450% [ of initial distortion ] relaxation modulus G0 When it carries out, time amount after adding distortion until a relaxation modulus is set to G0 / 100 must be 0.15 seconds or more.

[0022] here -- the complex modulus and relaxation modulus of the above-mentioned toner -- a dynamic viscoelasticity testing device (viscoelasticity spectrometer), for example, LEO metric company make, -- it is measured by RMS-800. In addition, in measurement of a relaxation modulus, the 0.02-second back of since distortion is added means the moment of adding distortion substantially.

[0023] Absolute value [G\*01 | of the above-mentioned complex modulus becomes inadequate [ the blocking resistance of the toner obtained as the temperature used as 107 Pa is less than 70 degrees C ]. Especially the temperature from which absolute value [G\*01 | of a complex modulus is set to 107 Pa has desirable 75 degrees C or more. Moreover, if the temperature from which absolute value [G\*02 | of the above-mentioned complex modulus is set to 5x104 Pa exceeds 135 degrees C, the low-temperature fixable one of the toner obtained will become inadequate. Especially the temperature from which absolute value [G\*02 | of a complex modulus is set to 5x104 Pa has desirable 125 degrees C or less. Moreover, time amount after adding distortion until a relaxation modulus is set to G0 / 100 has the inadequate offset-proof nature of a toner in less than 0.15 seconds, and cannot obtain a fixing temperature region large enough in them. Especially time amount until a relaxation modulus is set to G0 / 100 has the desirable range for 0.2 - 2 seconds.

[0024] The toner of this invention has the above specific complex moduli, a relaxation modulus, and the relaxation time.

[0025] (Operation) It turned out that blocking of a toner is generated since a tangle in the component of the toner particle which touches mutually by the maneuverability of the molecule which constitutes a toner particle with heat becoming large arises, and the blocking resistance of a toner has the maneuverability, i.e., the hardness, and relation of the molecule which constitutes the resin constituent for toners, or a toner, and it can evaluate by absolute value [G\* | of a complex modulus.

[0026] Then, when the temperature from which absolute value [G\* 1 | of the complex modulus measured at angular-frequency 1 rad/sec and 0.5% of distortion amplitude is set to 107 Pa used the toner resin constituent 70 degrees C or more, it found out that blocking-proof of a toner was improved. Moreover, even if the temperature from which absolute value [G\*01 | of the complex modulus measured at angular-frequency 1 rad/sec and 0.5% of distortion amplitude is set to 107 Pa used the toner 70 degrees C or more, it found out that blocking-proof of a toner was improved.

[0027] Moreover, it turned out that fixing of a toner is performed by a toner particle's carrying out melting deformation with a heat-and-pressure roller, and increasing a touch area with paper, the low-temperature fixable one of a toner has the ease of deforming and relation between the resin constituent for toners, or a toner, and this can also be evaluated by absolute value [G\* | of a complex modulus.

[0028] Then, when the temperature from which absolute value [G\* 2 | of the complex modulus measured at angular-frequency 100 rad/sec and 3% of distortion amplitude is set to 104 Pa used the toner resin constituent 170 degrees C or less, it found out that the low-temperature fixable one of a toner was improved. Moreover, when the temperature from which absolute value [G\*02 | of the complex modulus measured at angular-frequency 100 rad/sec and 1% of distortion amplitude is set to 5x104 Pa used the toner 135 degrees C or less, it found out that the low-temperature fixable one of a toner was improved.

[0029] On the other hand, it turned out that offset of a toner is generated when the cohesive force of the fused toner is smaller than the adhesive strength of a toner and a heat-and-pressure roller, and the offset-proof nature of a toner is very much related to the die length of the relaxation time of the toner resin constituent under a form, or a toner with the magnitude of the cohesive force of a toner resin constituent or a toner.

[0030] Then, in measurement of the temperature of 190 degrees C, and a 450% [ of initial distortion ] relaxation modulus, when the relaxation modulus 0.02 seconds after adding distortion was set to G and the toner resin constituent whose time amount after adding distortion until a relaxation modulus becomes G/100 is 0.15 seconds or more was used, it found out that the offset-proof nature of a toner was improved. Moreover, it is the relaxation modulus 0.02 seconds after adding distortion in measurement of the temperature of 190 degrees C, and a 450% [ of initial distortion ] relaxation modulus G0 When it carried out, even if it used the toner whose time amount after adding distortion until a relaxation modulus is set to G0 / 100 is 0.15 seconds or more, it found out that the offset-proof nature of a toner was improved.

[0031]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the example and the example of a comparison of this invention are shown.

To the cylindrical reactor of 3l. of manufactures of the resin constituent for example 1 toners, a spiral stirrer, A reflux condenser, nitrogen installation tubing, and the thermocouple for thermometries are attached. To this The toluene 100 weight section, The styrene-methylmethacrylate copolymer (component ratio: 75 % of the weight [ of former ], 25 % of the weight of latters) 100 weight section of weight average molecular weight 10,000, The styrene-n-butyl acrylate copolymer (component ratio: 90 % of the weight [ of former ], 10 % of the weight of latters) 15 weight section of weight average molecular weight 810,000, It heated till the boiling point of toluene, having added the polyethylene wax 10 weight section with a melting point of 80 degrees C, and carrying out a nitrogen purge with weight average molecular weight 800, and the condition that toluene boiled was maintained for 4 hours. in addition, the weight average molecular weight of the above-mentioned copolymer -- gel permeation chromatography (GPC) -- it is the value measured by law.

[0032] Then, the reflux condenser was removed, the decompression device was attached, it heated at 140-170 degrees C, toluene was distilled off, and the resin constituent for toners which consists of the two above-mentioned sorts of copolymers and a wax was obtained. This resin constituent for toners had taken the phase separation structure with which the wax formed the domain into the matrix which the styrene-methylmethacrylate copolymer and the styrene-n-butyl acrylate copolymer dissolved.

[0033] In this resin constituent for toners, the temperature from which absolute value [G\* 1 | of the complex modulus measured at angular-frequency 1 rad/sec and 0.5% of distortion amplitude is set to 107 Pa was 76 degrees C. Moreover, the temperature from which absolute value [G\* 2 | of the complex modulus measured at angular-frequency 100 rad/sec and 3% of distortion amplitude is set to 104 Pa was 126 degrees C. Furthermore, in measurement of the temperature of 190 degrees C, and a 450% [ of initial distortion ] relaxation modulus, when the relaxation modulus 0.02 seconds after adding distortion was set to G, time amount after adding distortion until a relaxation modulus becomes G/100 was 0.25 seconds.

[0034] By the roll mill, melting kneading is carried out, and after [ cooling ] coarse grinding of the resin constituent 100 weight section for the manufacture above-mentioned toners of a toner, the carbon black (MA-100: Mitsubishi Kasei Corp. make) 6 weight section, the SUPIRON black TRH(Hodogaya chemistry company make) 1 weight section, and the polypropylene wax (P-bis-call 660 Mitsubishi formation shrine make) 3 weight section is carried out, they are further pulverized and classified with a jet mill, and it is the average grain size of about 11 micrometers. Toner powder was obtained. Adding after mixing (externally adding) of the hydrophobic silica powder (R-972: product made from Japanese Aerosil) 0.3 weight section was carried out to this toner powder, and the toner was obtained.

[0035] In this toner, the temperature from which absolute value [G\*01 | of the complex modulus measured at angular-frequency 1 rad/sec and 0.5% of distortion amplitude is set to 107 Pa was 75 degrees C or more. Moreover, the temperature from which absolute value [G\*02 | of the complex modulus measured at angular-frequency 100 rad/sec and 1% of distortion amplitude is set to 5x104 Pa was 117 degrees C. Furthermore, it is the relaxation modulus 0.02 seconds after adding distortion in measurement of the temperature of 190 degrees C, and a 450% [ of initial distortion ] relaxation modulus G0 When it carried out, time amount after adding distortion until a relaxation modulus is set to G0 / 100 was 0.22 seconds.

[0036] About the performance-evaluation above-mentioned toner of a toner, the low-temperature fixable one of a toner and the preservation stability of a toner were evaluated by the following approach. Consequently, it was 119 degrees C - 200 degrees C (above), and the fixing temperature requirement was excellent in low-temperature fixable one, and its fixing temperature region was large. Moreover, the preservation stability of a toner was fitness (99% of transmission coefficients of a toner).

[0037] The <low-temperature [ of a toner ] fixable> toner 4 weight section, and mean particle diameter of about 50-80 micrometers The iron powder carrier 96 weight section was mixed to homogeneity, the developer was made, the fixing trial by the electrophotography copying machine

was performed using this developer, and it asked for the fixing temperature requirement. [0038] When it copied by changing gradually the laying temperature of the heat-and-pressure roller for fixing of an electrophotography copying machine, there was no generating of offset (double image) and this copy image was rubbed with the sand rubber for typewriters, the fixing trial judged the case where the fall of the concentration of a copy image was less than 10% as fixable being good, and was made into the fixing temperature requirement. In addition, the used electrophotography copying machine converts Fuji Xerox Vivace310 so that it may be changed in the range whose temperature of the heat-and-pressure roller for fixing is about 100-200 degrees C.

[0039] It is 250 micrometers of openings about this toner after taking <preservation stability of toner> toner 10g into a 100ml sample bottle and leaving it in a 50-degree C thermostat for 8 hours. It applied to the sieve and the preservation stability of a toner made good the case where the sieve transmission coefficient of a toner was 95% or more.

[0040] Moreover, the complex modulus and the relaxation modulus were measured on the following conditions.

- The measuring device of complex-modulus [G\* 1 | and [G\*01 | : RMS[ by REOMETO Rix Corp. ]-800 fixture : The diameter of 25mm, disk-disk fixture programming-rate temperature : By 2-degree-C/, angular frequency : 1 rad/sec distortion amplitude : The measuring device of 0.5%, complex-modulus [G\* 2 |, and [G\*02 | : RMS[ by REOMETO Rix Corp. ]-800 fixture : The diameter of 25mm, disk-disk fixture programming-rate temperature : By 3-degree-C/, angular frequency : 100 rad/sec distortion amplitude : 3%, and 1% and relaxation moduli G and G0 Measuring device : RMS[ by REOMETO Rix Corp. ]-800 fixture : The diameter of 25mm, cone-disk fixture temperature : Initial distortion of 190 degree C : 450% [0041] To the cylindrical reactor of 23l. of examples, a spiral stirrer, a reflux condenser, Nitrogen installation tubing and the thermocouple for thermometries are attached. To this The toluene 100 weight section, The styrene-methylmethacrylate-hydroxyethyl methacrylate copolymer (component ratio: 75-% of the weight / 10-% of the weight / 15 % of the weight) 100 weight section of weight-average molecular weight 10,000, The styrene-n-butyl acrylate copolymer (component ratio: 90-% of the weight / 10 % of the weight) 10 weight section of weight average molecular weight 810,000, With weight average molecular weight 800, the polyethylene wax 10 weight section with a melting point of 80 degrees C, It heated till the boiling point of toluene, having added the styrene block-copolymer (S-EB-S rubber) (Clayton G1726:shell company make) 2 weight section, and carrying out a nitrogen purge, and the condition that toluene boiled was maintained for 4 hours.

[0042] Then, the reflux condenser was removed, the decompression device was attached, it heated at 140-170 degrees C, toluene was distilled off, and the resin constituent for toners which consists of the two above-mentioned sorts of copolymers, a wax, and S-EB-S rubber was obtained. This resin constituent for toners had taken the phase separation structure with which a wax and S-EB-S formed the domain into the matrix which the styrene-methylmethacrylate-hydroxyethyl methacrylate copolymer and the styrene-n-butyl acrylate copolymer dissolved. [0043] In this resin constituent for toners, the temperature from which absolute value [G\* 1 | of a complex modulus is set to 107 Pa was 77 degrees C. Moreover, the temperature from which absolute value [G\* 2 | of a complex modulus is set to 104Pa was 122 degrees C. Furthermore, time amount until a relaxation modulus becomes G/100 was 0.21 seconds.

[0044] Except having used this resin constituent for toners, it carried out like the example 1 and the toner was obtained. In this toner, the temperature from which absolute value [G\*01 | of a complex modulus is set to 107 Pa was 75 degrees C or more. Moreover, the temperature from which absolute value [G\*02 | of a complex modulus is set to 5x104 Pa was 115 degrees C. Furthermore, time amount until a relaxation modulus is set to G0 / 100 was 0.20 seconds. [0045] Moreover, it was 115 degrees C - 195 degrees C, and the fixing temperature requirement was excellent in low-temperature fixable one, and its fixing temperature region was large. Moreover, the preservation stability of a toner was fitness (98% of sieve transmission coefficients of a toner).

[0046] A spiral stirrer, a reflux condenser, nitrogen installation tubing, and the thermocouple for thermometries were attached in the cylindrical reactor of 33l. of examples, and it heated till the



boiling point of toluene, having added the toluene 100 weight section, the polystyrene 100 weight section of weight average molecular weight 10,000, the polystyrene 15 weight section of weight average molecular weight 750,000, the behenyl alcohol 10 weight section, and the styrene block-copolymer (S-EB-S rubber) (Clayton G1726:shell company make) 2 weight section to this, and carrying out a nitrogen purge, and the condition that toluene boiled was maintained for 4 hours. [0047] Then, the reflux condenser was removed, the decompression device was attached, it heated at 140-170 degrees C, toluene was distilled off, and the resin constituent for toners which consists of the two above-mentioned sorts of polymers, behenyl, and S-EB-S rubber was obtained. This resin constituent for toners had taken the phase separation structure with which behenyl alcohol and S-EB-S formed the domain into the matrix which the polystyrene of low molecular weight and the polystyrene of the amount of giant molecules dissolved.

[0048] In this resin constituent for toners, the temperature from which absolute value  $|G^* 1|$  of a complex modulus is set to 107 Pa was 73 degrees C. Moreover, the temperature from which absolute value  $|G^* 2|$  of a complex modulus is set to 104Pa was 125 degrees C. Furthermore, time amount until a relaxation modulus becomes  $G/100$  was 0.24 seconds.

[0049] Except having used this resin constituent for toners, it carried out like the example 1 and the toner was obtained. In this toner, the temperature from which absolute value  $|G^*01|$  of a complex modulus is set to 107 Pa was 74 degrees C. Moreover, the temperature from which absolute value  $|G^*02|$  of a complex modulus is set to 5x104 Pa was 117 degrees C.

Furthermore, time amount until a relaxation modulus is set to  $G0 / 100$  was 0.21 seconds.

[0050] Moreover, it was 120 degrees C - 200 degrees C (above), and the fixing temperature requirement was excellent in low-temperature fixable one, and its fixing temperature region was large. Moreover, the preservation stability of a toner was fitness (97% of sieve transmission coefficients of a toner).

[0051] To the cylindrical reactor of 13l. of examples of a comparison, a spiral stirrer, a reflux condenser, Nitrogen installation tubing and the thermocouple for thermometries are attached. To this The toluene 100 weight section, The styrene-methylmethacrylate-n-butyl acrylate.

copolymer (component ratio: 75-% of the weight / 10-% of the weight / 15 % of the weight) 100 weight section of weight average molecular weight 10,000, The styrene-n-butyl acrylate copolymer (component ratio: 90-% of the weight / 10-% of the weight % of the weight) 15 weight section of weight average molecular weight 810,000, It heated till the boiling point of toluene, having added the polyethylene wax 10 weight section with a melting point of 80 degrees C, and carrying out a nitrogen purge with weight average molecular weight 800, and the condition that toluene boiled was maintained for 4 hours.

[0052] Then, the reflux condenser was removed, the decompression device was attached, it heated at 140-170 degrees C, toluene was distilled off, and the resin constituent for toners which consists of the two above-mentioned sorts of polymers and a wax was obtained. This resin constituent for toners had taken the phase separation structure with which the wax formed the domain into the matrix which the styrene-methylmethacrylate-n-butyl acrylate copolymer and the styrene-n-butyl acrylate copolymer dissolved.

[0053] In this resin constituent for toners, the temperature from which absolute value  $|G^* 1|$  of a complex modulus is set to 107 Pa was 67 degrees C. Moreover, the temperature from which absolute value  $|G^* 2|$  of a complex modulus is set to 104Pa was 120 degrees C. Furthermore, time amount until a relaxation modulus becomes  $G/100$  was 0.25 seconds.

[0054] Except having used this resin constituent for toners, it carried out like the example 1 and the toner was obtained. In this toner, the temperature from which absolute value  $|G^*01|$  of a complex modulus is set to 107 Pa was 65 degrees C. Moreover, the temperature from which absolute value  $|G^*02|$  of a complex modulus is set to 5x104 Pa was 113 degrees C.

Furthermore, time amount until a relaxation modulus is set to  $G0 / 100$  was 0.22 seconds.

[0055] Moreover, it was 113 degrees C - 200 degrees C, and the fixing temperature requirement was excellent in low-temperature fixable one, and its fixing temperature region was large.

However, the preservation stability of a toner was bad at 87% of sieve transmission coefficients of a toner.

[0056] To the cylindrical reactor of 23l. of examples of a comparison, a spiral stirrer, a reflux

condenser, Nitrogen installation tubing and the thermocouple for thermometries are attached. To this The toluene 100 weight section, The styrene-methylmethacrylate-n-butyl acrylate copolymer (component ratio: 75-% of the weight / 20-% of the weight / 5 % of the weight) 100 weight section of weight average molecular weight 10,000, It heated till the boiling point of toluene, having added the styrene-methylmethacrylate-n-butyl acrylate copolymer (component ratio: 85-% of the weight / 10-% of the weight / 5 % of the weight) 15 weight section of weight average molecular weight 470,000, and carrying out a nitrogen purge, and the condition that toluene boiled was maintained for 4 hours.

[0057] Then, the reflux condenser was removed, the decompression device was attached, it heated at 140-170 degrees C, toluene was distilled off, and the resin constituent for toners which consists of the two above-mentioned sorts of copolymers was obtained. The styrene-methylmethacrylate-n-butyl acrylate copolymer of low molecular weight and the styrene-methylmethacrylate-n-butyl acrylate copolymer of the amount of giant molecules dissolved, and this resin constituent for toners had taken single phase structure.

[0058] In this resin constituent for toners, the temperature from which absolute value  $|G^* 1|$  of a complex modulus is set to 107 Pa was 76 degrees C. Moreover, the temperature from which absolute value  $|G^* 2|$  of a complex modulus is set to 104Pa was 135 degrees C. Furthermore, time amount until a relaxation modulus becomes  $G/100$  was 0.11 seconds.

[0059] Except having used this resin constituent for toners, it carried out like the example 1 and the toner was obtained. In this toner, the temperature from which absolute value  $|G^*01|$  of a complex modulus is set to 107 Pa was 76 degrees C. Moreover, the temperature from which absolute value  $|G^*02|$  of a complex modulus is set to 5x104 Pa was 120 degrees C.

Furthermore, time amount until a relaxation modulus is set to  $G0 / 100$  was 0.10 seconds.

[0060] Moreover, the fixing temperature requirement was 125 degrees C - 150 degrees C, and although excelled in low-temperature fixable one, the fixing temperature region was narrow. In addition, the preservation stability of a toner was fitness (99% of sieve transmission coefficients of a toner).

[0061] To the cylindrical reactor of 33l. of examples of a comparison, a spiral stirrer, a reflux condenser, Nitrogen installation tubing and the thermocouple for thermometries are attached. To this The toluene 100 weight section, The styrene-methylmethacrylate-hydroxyethyl acrylate copolymer (component ratio: 75-% of the weight / 10-% of the weight / 15 % of the weight) 100 weight section of weight average molecular weight 10,000, The styrene-n-butyl acrylate copolymer (component ratio: 90-% of the weight / 10 % of the weight) 35 weight section of weight average molecular weight 810,000, It heated till the boiling point of toluene, having added the polyethylene wax 5 weight section with a melting point of 80 degrees C and the styrene block-copolymer (S-EB-S rubber) (Clayton G1726:shell company make) 2 weight section, and carrying out a nitrogen purge, and the condition that toluene boiled was maintained for 4 hours. [0062] Then, the reflux condenser was removed, the decompression device was attached, it heated at 140-170 degrees C, toluene was distilled off, and the resin constituent for toners which consists of the two above-mentioned sorts of copolymers, a wax, and S-EB-S rubber was obtained. This resin constituent for toners had taken the phase separation structure with which a wax and S-EB-S rubber formed the domain into the matrix which the styrene-methylmethacrylate-hydroxyethyl acrylate copolymer and the styrene-n-butyl acrylate copolymer dissolved.

[0063] In this resin constituent for toners, the temperature from which absolute value  $|G^* 1|$  of a complex modulus is set to 107 Pa was 81 degrees C. Moreover, the temperature from which absolute value  $|G^* 2|$  of a complex modulus is set to 104Pa was 172 degrees C. Furthermore, time amount until a relaxation modulus becomes  $G/100$  was 0.53 seconds.

[0064] Except having used this resin constituent for toners, it carried out like the example.1 and the toner was obtained. In this toner, the temperature from which absolute value  $|G^*01|$  of a complex modulus is set to 107 Pa was 77 degrees C. Moreover, absolute value  $|G^*02|$  of a complex modulus The temperature used as 5x104 Pa was 136 degrees C. Furthermore, time amount until a relaxation modulus is set to  $G0 / 100$  was 0.51 seconds.

[0065] Moreover, the fixing temperature requirement was 155 degrees C - 200 degrees C

(above), and low-temperature fixable one was bad. In addition, the preservation stability of a toner was fitness (99% of sieve transmission coefficients of a toner).  
[0066] As mentioned above, the result of each example and each example of a comparison is collectively shown in Table 1.

[0067]

[Table 1]

	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
<u>トナー用樹脂組成物の特性</u>						
・ $1G^*$ 、 $1 \times 10^7$ Paと なる温度 (°C)	76	77	73	67	76	81
・ $1G^*$ 、 $1 \times 10^4$ Paと なる温度 (°C)	126	122	125	120	135	172
・緩和係数が $G^*/100$ と なるまでの時間 (秒)	0.25	0.21	0.24	0.25	0.11	0.53
<u>トナーの物性</u>						
・ $1G^*$ 、 $1 \times 10^7$ Paと なる温度 (°C)	75	75	74	65	76	77
・ $1G^*$ 、 $1 \times 5 \times 10^4$ Paとなる温度 (°C)	117	115	117	113	120	136
・緩和係数が $G^*/100$ となるまでの時間 (秒)	0.22	0.20	0.21	0.22	0.10	0.51
<u>トナーの使用性能</u>						
・定着温度範囲 (°C)	119 ~ 115 ~ 200	115 ~ 195	120 ~ 200	113 ~ 200	125 ~ 150	155 ~ 200
・保存安定性(50 °C×8 hr) (250 μm 目開きの篩へ透過 率) (%)	良好 99	良好 98	良好 97	悪い 87	良好 99	良好 99

[0068]

[Effect of the Invention] It is constituted as mentioned above and has a complex modulus, a specific relaxation modulus, and the specific relaxation time, and thereby, especially, they are excellent in offset-proof nature, low-temperature fixable one, and blocking resistance, and the resin constituent for toners and toner of this invention are further excellent in low-temperature fixable one, and even when copying using a high-speed mold or a small electronic copying machine, they do [ its fixing temperature region is large, and ] so the remarkable effectiveness that the fully stabilized image is obtained.  
[0069] Therefore, according to the resin constituent for toners and toner of this invention, improvement in the speed of a copy, a miniaturization, energy saving, etc. can fully respond to a demand increasing in recent years.

[Translation done.]